



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Gisbert Wolfgang KÄFER

Application No.: **10/660523**

Filing Date: 12 September 2003

Title: METHOD FOR OPERATING A FLUE
GAS PURIFICATION PLANT

Art Unit: [to be assigned]

Examiner: [to be assigned]

Atty. Docket: 003-083

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner For Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s),
filed in a foreign country within one (1) year prior to the filing of the above-referenced United
States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
DE	102 42 774.7	14 September 2002

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt
acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Date: 5 NOV. 2003

Adam J. Cermak
Reg. No. 40,391

U.S. P.T.O. Customer Number 36844
Law Office of Adam J. Cermak
P.O. Box 7518
Alexandria, VA 22307

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/660,523



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 42 774.7

Anmeldetag: 14. September 2002


Anmelder/Inhaber: ALSTOM (Switzerland) Ltd., Baden/CH

Bezeichnung: Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage

IPC: B 01 D 53/86

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

5

10

BESCHREIBUNG

15

Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage

TECHNISCHES GEBIET

- 20 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Abgasreinigungstechnik. Sie betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

25 STAND DER TECHNIK

- Unter dem Markennamen SCONOX ist ein relativ neuer Prozess zur Reduktion von NO_x-Emissionen in Verbrennungsabgasen von Gasturbinen, Dieselmotoren und dgl. bekannt. Auf einem SCONOX-Absorber wird NO_x als Kaliumnitrit und Kaliumnitrat abgelagert (siehe dazu die US-A-5,953,911. und den Artikel von L. Czarnecki et al., SCONOX – Ammonia Free NO_x Removal Technology For Gas Turbi-
- 30

nes, Proc. of 2000 Int. Joint Power Generation Conf., Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000).

Da der SCONOx-Absorber leicht durch SO₂ im Abgas deaktiviert werden kann, ist ihm ein anderer Absorber, ein sogenannter SCOSOx-Absorber vorgeschaltet, der SO₂ aus dem Abgas absorbiert und so den SCONOx-Absorber schützt. Die in beiden Absorbern auftretenden chemischen Reaktionen sind in dem o.g. Artikel von L. Czarnecki eingehend beschrieben.

Sobald die Ablagerungsfähigkeit zumindest eines der Absorbertypen erschöpft ist (typischerweise nach etwa 20 Minuten), müssen die Absorber regeneriert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass die Gesamtheit der Absorber in einzelne Kammern unterteilt ist, die einzeln durch umschaltbare Klappen vom Abgasstrom abgetrennt werden können. Zur Regeneration werden jeweils ausgewählte Kammern von Abgasstrom abgetrennt, während die anderen Kammern im Abgasstrom verbleiben. Durch die abgetrennten Kammern wird dann ein Regenerationsgas, das aus Wasserstoff, Erdgas oder anderen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstofffreien Trägergas (üblicherweise Dampf) besteht, geschickt, um sowohl die NOx-Absorber als auch die SO₂-Absorber der jeweiligen Kammer zu regenerieren. Da sich jedoch die beiden unterschiedlichen Absorbertypen während der Regeneration unterschiedlich verhalten, werden sie separat regeneriert. Ermöglicht wird dies durch eine Anordnung von Zu- und Ableitungen und Ventilen für die Regeneration wie sie beispielhaft in der Fig. 1 wiedergegeben ist.

Die Fig. 1 zeigt eine Absorberkammer 11 einer Abgasreinigungsanlage 10, durch die zur Reinigung Abgas aus einem Verbrennungsprozess geschickt wird. Von links strömt das ungereinigte Abgas 25 in die Kammer 11 ein. Nach rechts tritt das gereinigte Abgas 26 aus der Kammer 11 wieder aus. Die Kammer 11 kann durch zwei Klappen 12 und 13, die am Eingang und Ausgang angeordnet sind, zu Regenerationszwecken vom Abgasstrom getrennt werden. In der Figur sind die Klappen 12, 13 gerade geschlossen.

In der Kammer 11 sind in Strömungsrichtung im Abstand hintereinander ein erster Absorber 14 (SCOSOx) zur Absorption von SO₂ und ein zweiter Absorber 15 (SCONOx) zur Absorption von NOx angeordnet. In den Zwischenraum zwischen erstem und zweitem Absorber 14 bzw. 15 mündet eine Zuleitung 26 für das Regenerationsgas mit einem ersten Ventil 17 (Einlassventil). In Strömungsrichtung vor dem ersten Absorber 14 und hinter dem zweiten Absorber 15 ist jeweils eine Ableitung 21 bzw. 24 angeschlossen, in die ein zweites und drittes Ventil 16 bzw. 19 (Auslassventil) eingefügt ist. Innerhalb einer Regenerationsphase wird das erste Ventil (Einlassventil) 17 geöffnet, so dass Regenerationsgas einströmen kann. Die beiden anderen Ventile (Auslassventile) 16 und 19 werden nacheinander geöffnet, so dass die zugehörigen Absorber 14 bzw. 15 nacheinander regeneriert werden. Üblicherweise wird zuerst der SO₂-Absorber 14 regeneriert (Ventil 16 offen; Ventil 19 geschlossen). Das Regenerationsgas in der Zuleitung 27 wird mittels eines Reformers 20 aus Dampf 23 und über ein Ventil 18 zugegebenem Methan-haltigem Erdgas erzeugt.

In der Abgasreinigungsanlage 10 sind typischerweise etwa zehn Kammern 11 der in der Fig. 1 dargestellten Art parallel geschaltet, von denen sich zwei zu jedem Zeitpunkt in der Regenerationsphase befinden. Mit einer Regenerationszeit von 5 Minuten pro Einzelregeneration werden insgesamt 25 Minuten benötigt, um jede der Kammern 11 einmal zu regenerieren (=25 Minuten Zykluszeit).

Während der SCOSOx-Absorber 14 regeneriert wird, ist in dem Abschnitt der Absorberkammer 11, der den SCONOx-Absorber 15 enthält, noch Sauerstoff enthaltendes Abgas vorhanden. Eine CFD(computational fluid dynamics)-Analyse der Strömungsverteilung innerhalb der Absorberkammer 11 während der Regeneration hat nun gezeigt, dass die Gefahr besteht, dass ein Teil dieses Abgases wegen Turbulenzen in der Injektionszone mitgerissen wird, sodass Sauerstoff in den SCOSOx-Absorber 14 gelangen kann. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff kann die Regeneration des SCOSOx-Absorbers 14 jedoch behindert werden. Dies

kann zu einem lokalen Durchbruch von SO_2 während der Absorptionsphase und damit zu einer beschleunigten Deaktivierung des SCONOx-Absorbers führen.

5 DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Betrieb und insbesondere zur Regeneration einer kombinierten SCOSOx/SCONOx-Abgasreinigungsanlage anzugeben, welche die Gefahr einer Störung der Regeneration des SCOSOx-Absorbers durch sauerstoffhaltiges Abgas vermindert oder ganz beseitigt.

Die Aufgabe wird durch die Gesamtheit der Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Der Kern der Erfindung besteht darin, dass vor Beginn der Regeneration des zuerst regenerierten Absorbers der Abschnitt der Absorberkammer mit dem danach regenerierten Absorber zunächst mit einem Spülgas gespült wird. Hierdurch können noch vorhandene Anteile von Abgas, welche die Regeneration der Absorber beeinträchtigen können, weitgehend aus der Absorberkammer entfernt werden, bevor die eigentliche Regeneration beginnt.

Als Spülgas wird dabei vorzugsweise das Regenerationsgas verwendet.

Besonders effektiv ist das Verfahren, wenn zuerst der SCOSOx-Absorber und anschliessend der SCONOx-Absorber regeneriert werden.

Die Spülung wird dabei vorzugsweise über eine Zeitdauer von mehreren Sekunden, insbesondere zwischen 15 und 30 Sekunden, durchgeführt.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

KURZE ERLÄUTERUNG DER FIGUREN

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit der Zeichnung näher erläutert werden. Es zeigen

5

Fig. 1 den beispielhaften Aufbau einer einzelnen Kammer mit SCONOx- und SCOSOx-Absorbern und Regenerationseinrichtungen aus einer Abgasreinigungsanlage, wie sie im Stand der Technik eingesetzt wird und zur Realisierung des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet ist; und

10

Fig. 2 in einer zu Fig. 1 vergleichbaren Darstellung eine modifizierte Abgasreinigungsanlage, die ebenfalls im erfindungsgemässen Verfahren betrieben werden kann.

15

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird vorgeschlagen, den Abschnitt der Absorberkammer mit dem Absorber, der als zweiter regeneriert wird (in der Regel der SCONOx-Absorber), zu spülen, bevor die Regeneration des zuerst regenerierten Absorbers (in der Regel der SCOSOx-Absorber) begonnen wird. In der Anordnung der Abgasreinigungsanlage 10 aus Fig. 1 bedeutet dies, dass zu Beginn der Regenerationsphase, nachdem die Klappen 12, 13 geschlossen worden sind, zunächst das Auslassventil 19 für eine vorgegebene Zeitspanne geöffnet wird, um (mit dem durch das Einlassventil 17 einströmenden Regenerationsgas) den Abschnitt mit dem SCONOx-Absorber 15 zu spülen. Das Regenerationsgas enthält Wasserstoff und/oder wasserstoffhaltige Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, wie Erdgas oder Propan. Da höhere Kohlenwasserstoffe leichter als Methan (Hauptbestandteil von Erdgas) umgesetzt werden können, kann dies bei örtlicher Verfügbarkeit eine Alternative zu Erdgas darstellen. Denkbar ist es, höhere Kohlenwasserstoffe direkt für die Regeneration zu verwenden, d. h. ohne vorherige Umwandlung in Wasserstoff. Für die Regeneration des SCOSOx-

Absorbers 14 wird anschliessend das Auslassventil 19 geschlossen und das Auslassventil 16 geöffnet, sodass das Regenerationsgas durch den SCOSox-Absorber 14 strömen kann. Schliesslich wird das Auslassventil 16 geschlossen und das Auslassventil 19 erneut geöffnet, um den SCONox-Absorber 15 zu regenerieren. Eine Zeitspanne für die Spülung des SCONox-Absorbers 15 von 15 bis 30 Sekunden ist in der Regel ausreichend, um den überwiegenden Teil des Abgases in diesem Abschnitt der Absorberkammer zu entfernen.

In der Realität beginnt die wirksame Spülung erst, wenn die Klappen 12, 13 vollständig geschlossen sind. Da derzeit die Einlassventile 17 bereits öffnen, wenn die Klappen 12, 13 anfangen, sich zu schliessen und es etwa 15 Sekunden dauert, bis die Klappen vollständig geschlossen sind, sollte die Gesamtöffnungszeit für die Ventile beim Spülen zwischen 30 und 45 Sekunden betragen. Da die Regeneration bereits während der Spülphase beginnt, trägt die Spülung nicht zur Gesamtdauer der Regenerationsphase bei, sondern kann als Teil der Regeneration des zweiten Absorbers (in der Regel des SCONox-Absorbers) aufgefasst werden.

Die erfindungsgemässe Spülung kann auch bei anderen Ventilkonfigurationen angewendet werden. Ein Beispiel für eine solche andere Konfiguration ist in Fig. 2 wiedergegeben und weist zwei Einlassventile 17 und 29 und ein Auslassventil 16 auf. In diesem Fall wird (zusammen mit dem Auslassventil 16) zunächst das Einlassventil 29 geöffnet, um den SCONox-Absorber 15 durchzuspülen, bevor dann anstelle des Einlassventils 29 das Einlassventil 17 geöffnet wird, um den SCOSox-Absorber 14 zu regenerieren. Schliesslich wird erneut das Einlassventil 29 geöffnet, um den SCONox-Absorber 15 zu regenerieren.

Insgesamt lässt sich die Erfindung bei allen Konfigurationen und Betriebsarten anwenden, bei denen zwischen SCOSox-Absorber und SCONox-Absorber Regenerationsgas in die Absorberkammer eingedüst werden muss, während die Kammer noch vollständig mit Abgas gefüllt ist.

BEZUGSZEICHENLISTE

	10	Abgasreinigungsanlage
	11	Absorberkammer
5	12,13	Klappe
	14	Absorber (SCOSOx)
	15	Absorber (SCONOX)
	16,...,19	Ventil
	20	Reformer
10	21,24	Ableitung (Regeneration)
	22	Erdgas (NG)
	23	Dampf
	25	Abgas (ungereinigt)
	26	Abgas (gereinigt)
15	27,28	Zuleitung (Regeneration)
	29	Ventil

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage (10) mit wenigstens
5 einer Absorberkammer (11), in welcher in einem ersten Absorber (15) nach dem
SCONOX-Prinzip CO und NO gleichzeitig mittels eines Katalysators oxidiert wer-
den und das entstehende NO₂ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, und
in welcher weiterhin in einem dem ersten Absorber (15) vorgeschalteten zweiten
10 Absorber (14) nach dem SCOSOx-Prinzip SO₂ mittels eines Katalysators oxidiert
und das entstehende SO₃ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, bei wel-
chem Verfahren in regelmässig wiederkehrenden Regenerationszyklen die Absor-
berkammer (11) vom Abgasstrom abgetrennt und mittels eines Wasserstoff
und/oder wasserstoffhaltige Verbindungen enthaltenden Regenerationsgases
regeneriert wird, wobei die beiden Absorber (14, 15) der Absorberkammer (11)
15 nacheinander regeneriert werden und Regenerationsgas zwischen den beiden
Absorbern (14, 15) in die Absorberkammer eingedüst wird, dadurch gekenn-
zeichnet, dass vor Beginn der Regeneration des zuerst regenerierten Absorbers
der Abschnitt der Absorberkammer (11) mit dem danach regenerierten Absorber
zunächst mit einem Spülgas gespült wird.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Spülgas
das Regenerationsgas verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
25 dass zuerst der SCOSOx-Absorber (14) und anschliessend der SCONOX-Absor-
ber (15) regeneriert werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das die Spülung über eine
Zeitdauer von mehreren Sekunden, insbesondere zwischen 15 und 30 Sekunden,
30 durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorberkammer (11) mittels schliessbaren Klappen (12, 13) am Eingang und Ausgang der Absorberkammer (11) vom Abgasstrom abgetrennt wird, dass die Spülung durch Einlass- und Auslassventile (16, 17, 19, 29) gesteuert wird, und
- 5 dass die Einlass- und Auslassventile (16, 17, 19, 29) bereits in die für die Spülung notwendige Stellung gebracht worden sind, wenn die Klappen (12, 13) geschlossen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

In einem Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage (10) mit wenigstens
5 einer Absorberkammer (11), in welcher in einem ersten Absorber (15) nach dem
SCONox-Prinzip CO und NO gleichzeitig mittels eines Katalysators oxidiert wer-
den und das entstehende NO₂ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, und
in welcher weiterhin in einem dem ersten Absorber (15) vorgeschalteten zweiten
10 Absorber (14) nach dem SCOSOx-Prinzip SO₂ mittels eines Katalysators oxidiert
und das entstehende SO₃ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, wird in
regelmässig wiederkehrenden Regenerationszyklen die Absorberkammer (11)
vom Abgasstrom abgetrennt und mittels eines Wasserstoff und/oder wasserstoff-
haltige Verbindungen enthaltenden Regenerationsgases regeneriert, wobei die
15 beiden Absorber (14, 15) der Absorberkammer (11) nacheinander regeneriert
werden und Regenerationsgas zwischen den beiden Absorbern (14, 15) in die
Absorberkammer (11) eingedüst wird.

In diesem Verfahren wird eine Beeinträchtigung der Regeneration durch in der
Absorberkammer (11) befindliches Abgas dadurch vermieden, dass vor Beginn
20 der Regeneration des zuerst regenerierten Absorbers der Abschnitt der Absorber-
kammer (11) mit dem danach regenerierten Absorber zunächst mit einem Spülgas
gespült wird.

(Fig. 1)

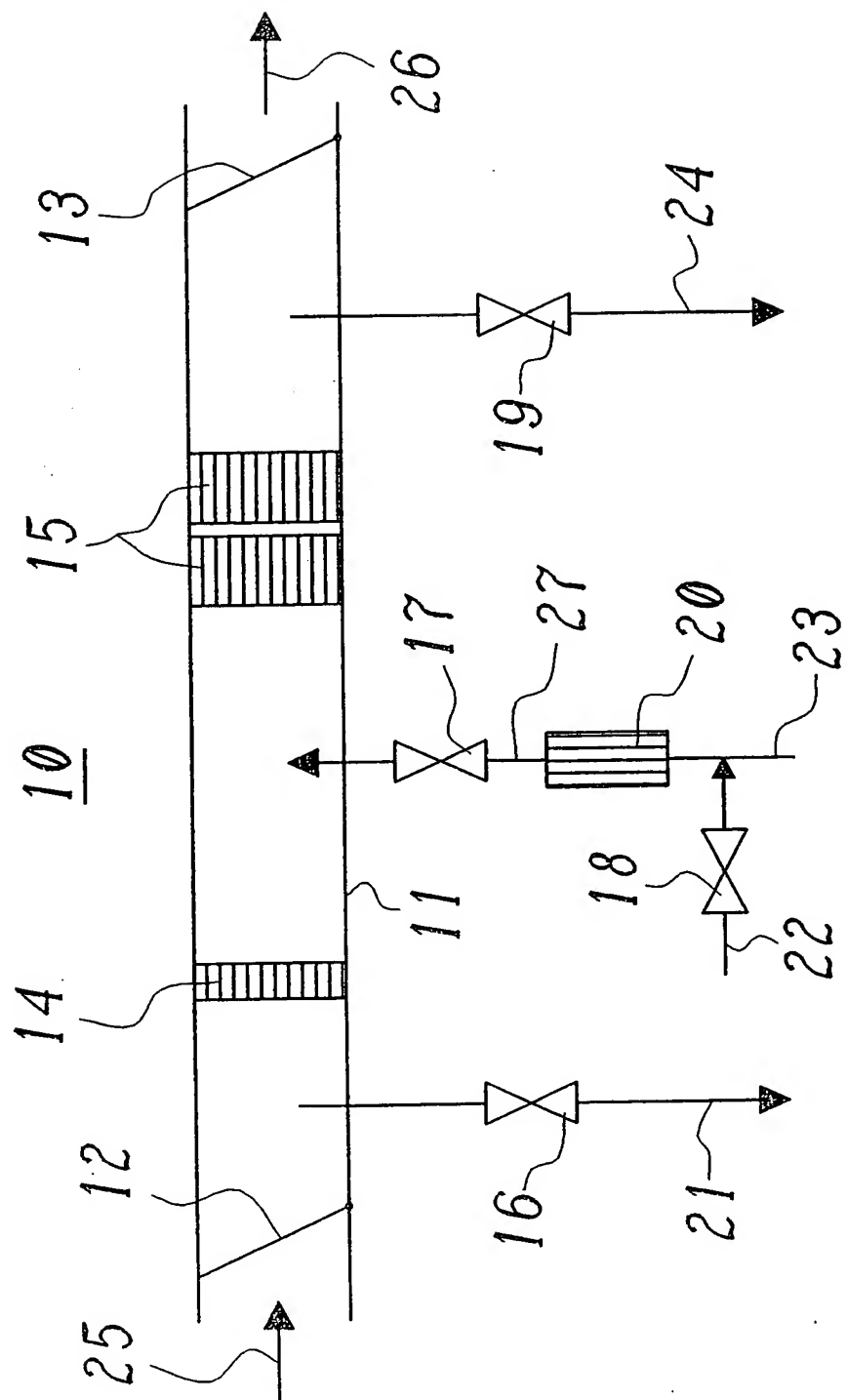


Fig. 1

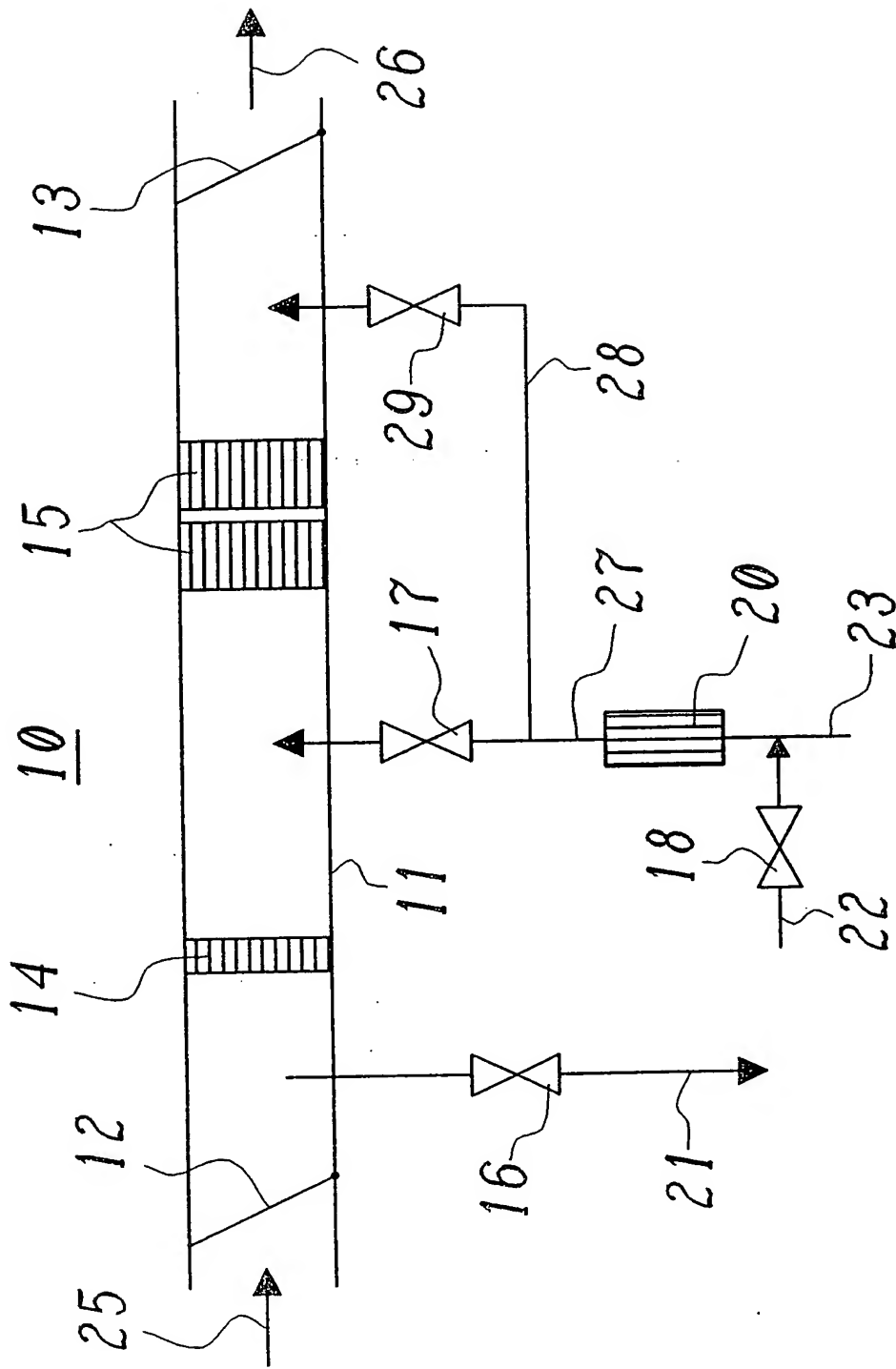


Fig. 2